

Br-Abstand von 275.7 pm führt. In erster Näherung hat jedes dieser  $\text{Pb}^{2+}$  eine einseitig fünffache Umgebung von  $\text{Br}^-$  (Fig. 3b, ausgefüllte Verbindungslinien zu Br2 und Br4). Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Nachbarschaft könnte mit einem Effekt des einsamen Elektronenpaares (an Pb3) erklärt werden, wenn sich dieses in entgegengesetzter Richtung zum kurzen Pb-Br-Abstand ausdehnt. Für das betreffende Bleiatom resultiert, im Gegensatz zu den anderen, pseudotetraedrisch koordinierten Bleiatomen, in erster Nachbarschaft eine pseudooktaedrische Umgebung. Hier drängt sich ein Vergleich mit einer  $\text{BiCl}_5^{2-}$ -Gruppe im Bismutsubchlorid  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ <sup>[11]</sup> auf.

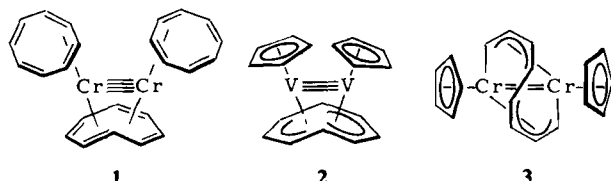
Eingegangen am 22. November 1982,  
in veränderter Fassung am 31. Januar 1983 [Z 208]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 427-444

- [1] H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 191.  
[7] S. H. Hong, A. Olin, *Acta Chem. Scand.* A28 (1974) 233.  
[8] H. G. von Schnering, R. Nesper, H. Pelshenke, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1551.  
[9] G. Bergerhoff, *Angew. Chem.* 76 (1964) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 686.  
[10] A. Smakula, J. Kalnajs, *Nuovo Cimento* 6, Suppl. No 1 (1957) 214.  
[11] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 979.

## $\mu_2$ -( $\eta^5$ : $\eta^5$ -Cyclooctatetraen)-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienylchrom): Ein „siamesischer Zwillings“ aus zwei halboffenen Sandwichkomplex-Einheiten\*\*

Von Christoph Elschenbroich\*, Jürgen Heck,  
Werner Massa und Roland Schmidt

Für Zweikernkomplexe des Typs  $[(\text{C}_m\text{H}_m)\text{M}]_2\text{C}_n\text{H}_n$ ,  $m \leq n$ , kommen zwei Strukturvarianten in Frage, bei denen die  $(\text{C}_m\text{H}_m)\text{M}$ -Einheiten entweder an entgegengesetzter oder an derselben Seite eines verbrückenden  $\text{C}_n\text{H}_n$ -Liganden koordiniert sind. Beispiele für die erste, antifaciale Variante mit  $n=8$  sind die Komplexe  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ti}]_2\text{C}_8\text{H}_8$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ , deren brückenbildende  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ringe allerdings nicht planar sind<sup>[1]</sup>. Die zweite, synfaciale Variante ist in  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Cr}]_2\text{C}_8\text{H}_8$  1<sup>[2a]</sup> sowie in dem von uns aus  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  und  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  hergestellten Komplex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}]_2\text{C}_8\text{H}_8$  2<sup>[2b]</sup> realisiert. Eine Verbindung 3 mit der zu 2 analogen Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}]_2\text{C}_8\text{H}_8$  war auf anderem Wege  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} + \text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8]$  schon früher synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert worden<sup>[3a]</sup>. In 3 liegt überraschenderweise eine  $\text{C}_8$ -Kette mit an die terminalen C-Atome  $\sigma$ -gebundenen Cr-Atomen vor.



[\*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dr. W. Massa, R. Schmidt  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1  
Dr. J. Heck  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Durch Umsetzung<sup>[4]</sup> von  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  und  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  erhielten wir jetzt Verbindung 4, die nach Elementaranalyse und Massenspektrum auch die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cr}_2$  hat, sich jedoch im Gegensatz zu 3 durch einfache NMR-Spektren auszeichnet [4 ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 27 °C):  $\delta(^1\text{H})=4.22$  (s, 10 H), 3.89 (s, 8 H);  $\delta(^{13}\text{C})=74.53$ , 86.55]. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß 4 eine zu 2 analoge Struktur hat und somit ein Isomer von 3 ist (Fig. 1)<sup>[3b]</sup>.

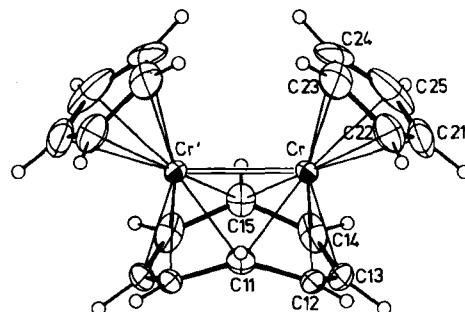
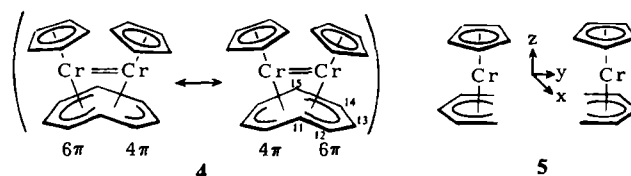


Fig. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Thermische Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Spiegelebene senkrecht zur Cr-Cr-Achse. Raumgruppe  $\text{Pnma}$ ,  $a=1184.9(3)$ ,  $b=1577.8(3)$ ,  $c=764.1(2)$  pm,  $Z=4$ ,  $R_w=0.052$  (Gewichtung  $w=2.6/\sigma^2$ ) für 693 unabhängige Reflexe ( $I>2\sigma$ ; CAD4, Enraf-Nonius, Mo $\text{K}\alpha$ ). Wichtige Bindungslängen [pm]: Cr-Cr' 239.0(2), Cr-C11 226(1), Cr-C12 207(1), Cr-C13 210(1), Cr-C14 205(1), Cr-C15 225(1), Cr-C21 220(1), Cr-C22 221(1), Cr-C23 219(2), Cr-C24 217(2), Cr-C25 220(2), C11-C12 142(1), C12-C13 114(2), C13-C14 139(2), C14-C15 144(1), C11...C15 310(2). Winkel zwischen „besten Ebenen“: an Achse C(11)-C(15): 131.4°, zwischen C(11-15) und C(21-25): 16.2°. Abstände Cr-C(11-15) 149 pm, Cr-C(21-25) 186 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4 kann als Kombination zweier „halboffener“ Chromocenmoleküle<sup>[5a]</sup> 5 mit den gemeinsamen Atomen C11 und C15 betrachtet werden. Der im Gegensatz zu monomeren Chromocen ( $S=1$ ) diamagnetische Zweikernkomplex 4 weist den Abstand  $d(\text{Cr}-\text{Cr})=239$  pm auf, der beim Vergleich mit anderen Spezies mit Cr-Cr-Bindung<sup>[5b]</sup> für eine Doppelbindung spricht.



Eine Bindungsordnung 2 der Metall-Metall-Bindung ergibt sich auch aus der Wechselwirkung zweier Chromocenenheiten der individuellen Elektronenkonfiguration  $\dots(e_2; xy, x^2-y^2)^3(a_1; z^2)^1$ ; die unterschiedlichen Überlappungsqualitäten der  $e_2$ - und  $a_1$ -Orbitale in 4 lassen eine MO-Folge erwarten, die – mit  $2 \times 4$  Elektronen besetzt – zu der Konfiguration  $(e_2)^4(a_1)^2(a_1')^2$  in 4 führt. Damit in Einklang ist der Befund, daß das aus 4 elektrochemisch erzeugte Radikalkation  $4^{\bullet+}$  einen nicht bahnentarteten Grundzustand besitzt [ $(g)$ (Dimethoxyethan, 27 °C)=2.024,  $\alpha(^{53}\text{Cr})$  nicht aufgelöst]. Schließlich stellt die für 4 gewählte Formulierung als Resonanzhybrid sicher, daß in jeder der beiden Grenzformen je ein Cr-Atom eine 18e-Schale aufweist.

Eingegangen am 13. Dezember 1982 [Z 222]

- [1] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219 und zit. Lit.
- [2] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2511; b) C. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, E. Nun, R. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [3] a) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 139; b) thermische Umlagerung von 3 führt auch zum Isomer 4 (vgl. G. Wilke in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1978, S. 1; R. Goddard, C. Krüger in P. Coppens, G. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York 1982, S. 297).
- [4] **Arbeitsvorschrift:** Zur Suspension von 4,39 g (22,1 mmol)  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$  in 120 mL Tetrahydrofuran (THF) werden unter Rühren bei  $-25^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2,0 g (11 mmol)  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  in 100 mL THF und nach 30 min 1,9 g (22 mmol) festes  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 2 h Sieden unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei  $10^{-4}$  mbar sublimiert. Die erste Fraktion ( $60^\circ\text{C}$ ) enthält ein Gemisch aus Chromocen und  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^6$ -cyclooctatetraenchrom (1,92 g). Aus der zweiten, braun-schwarzen Fraktion ( $140^\circ\text{C}$ ) erhält man durch Extraktion mit 50 mL Petrolether 40/60 und Kristallisation (1 Woche bei  $4^\circ\text{C}$ ) den Komplex 4 als schwarze Nadeln (185 mg (4,9%), Zers.  $>180^\circ\text{C}$ ). EI-MS [ $m/z$  (%): 339 (10,2) ( $M+1$ ) $^+$ , 338 (17,9)  $M^+$ , 221 (25,8) ( $M-\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ ) $^+$ , 195 (12,7)  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cr}^+$ , 182 (65,6)  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}^+$ , 117 (100)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+$  etc.
- [5] a) „Offenes“ Chromocen: D. R. Wilson, J.-Z. Liu, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1120; U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 551; b) vgl. F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, und zit. Lit.

## Synthese eines vierkernigen Mangan(IV)-Clusters mit Adamantan-Skelett: $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]^{4+}$

Von Karl Wieghardt\*, Ursula Bossek und Walter Gebert

In wäßriger Lösung stabile Komplexe von Mangan(IV) sind kaum bekannt<sup>[1]</sup>. Einige zweikernige  $\mu$ -Oxo-mangan(IV)-Verbindungen wurden durch Oxidation von  $\text{Mn}^{II}$  mit  $\text{O}_2$  in alkalischem Medium erhalten<sup>[1a]</sup>. Im Zusammenhang mit der Photosynthese wird aber die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu molekularem Sauerstoff durch tetramere Komplexe von  $\text{Mn}^{IV}$  (4e-Acceptor) diskutiert, obwohl es für solche Verbindungen bisher kein Beispiel gibt<sup>[1b]</sup>.

Wir haben jetzt gefunden, daß wäßrige, alkalische Lösungen des cyclischen Amins 1,4,7-Triazacyclononan mit Mangandichlorid und Sauerstoff zu schwarzen Lösungen reagieren, aus denen nach Zugabe von NaBr schwarze Kri-

stalle von  $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]\text{Br}_{3,5}\text{OH}_{0,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 isoliert werden können<sup>[2]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von 1 zeigt, daß ein vierkerniges, oxo-verbrücktes Kation entstanden ist (Fig. 1). Die vier Mn-Zentren besetzen die Ecken eines Tetraeders, sechs O-Brückenatome befinden sich oberhalb seiner Kantenmitten.

Die  $\text{Mn}_4\text{O}_6$ -Einheit entspricht einem Adamantan-Skelett, wie es für  $[\text{F}_{12}\text{Ta}_4\text{O}_6]^{4-}$  kürzlich beschrieben wurde<sup>[3]</sup>. Jedes Mn-Atom ist verzerrt oktaedrisch von drei N-Atomen und drei O-Atomen umgeben. Die Mittelwerte der Mn-N- und Mn-O-Abstände stimmen mit denen in  $[(\text{bpy})_2\text{Mn}^{IV}\text{O}_2\text{Mn}^{III}(\text{bpy})_2]^{3+}$  sehr gut überein<sup>[4]</sup>.

Redox titration von 1 mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  bei  $\text{pH}=5$  ergibt einen Verbrauch von zwei Äquivalenten pro  $\text{Mn}^{IV}$ ; das entspricht der Zweielektronenreduktion zu  $\text{Mn}^{II}$ . Das Lichtabsorptionsspektrum zeigt zwei Maxima bei 552 ( $\epsilon=2,6 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pro tetramere Einheit) und 336 nm ( $1,7 \cdot 10^4$ ). Im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei  $730 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für Schwingungen des  $\text{Mn}_4\text{O}_6$ -Clusters<sup>[5]</sup>. Das magnetische Moment von 1 befolgt das Curie-Weiss-Gesetz im Bereich 93–293 K mit  $\theta=37 \text{ K}$  und  $\mu_{\text{eff}}=3,96(2) \mu_B$  pro  $\text{Mn}^{IV}$ ; dies entspricht dem „spin-only“-Wert für eine  $d^3$ -Elektronenkonfiguration der  $\text{Mn}^{IV}$ -Zentren. Das Kation von 1 ist in neutraler und alkalischer Lösung stabil.

Eingegangen am 9. Dezember 1982 [Z 220]

- [1] a) M. E. Bodini, L. A. Willis, T. L. Reichel, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1538; b) D. T. Sawyer, M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6588; c) M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *ibid.* 99 (1977) 257; L. J. Boucher, C. G. Coe, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1289; D. L. Hoof, D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 571.
- [2] **Arbeitsvorschrift:** Zur Lösung von 0,8 g (4 mmol)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gibt man 0,6 g (4 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan und leitet 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  Luft durch das Gemisch, wobei eine klare, schwarze Lösung entsteht. Nach Zugabe von 3 g NaBr und Einstellen des pH-Wertes auf 8 wachsen bei  $0^\circ\text{C}$  schwarze, nadelförmige Kristalle von 1 (0,6 g, 48% Ausbeute). Das schwerlösliche Perchlorat  $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kann aus wäßriger Lösung von 1 durch Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  gefällt werden.
- [3] J. Sala-Pala, J. E. Guerschais, A. J. Edwards, *Angew. Chem.* 94 (1982) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 870.
- [4] P. M. Plaksin, R. C. Stoufer, M. Mathew, G. L. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2121.

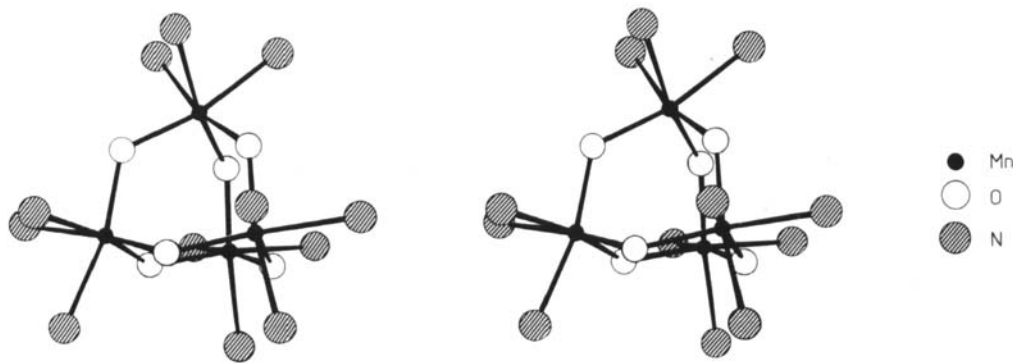


Fig. 1. Struktur von  $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]^{4+}$  im Kristall 1 als Stereobild (das nur das Gerüst aus N-, O- und Mn-Atomen zeigt). Abstände und Winkel (Mittelwerte): Mn–O 1,79(1), Mn–N 2,08(1), Mn...Mn 3,21(1) Å; MnOMn 128,7(8), NMnN 81(1), OMnO 98(1) $^\circ$ . – Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a=17,52(1)$ ,  $b=13,05(1)$ ,  $c=21,58(1)$  Å,  $\beta=105,64(3)^\circ$ ,  $Z=4$ ; 6404 unabhängige Reflexe ( $I>3\sigma(I)$ ),  $R=0,108$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum  
Dr. W. Gebert  
Institut für Mineralogie der Universität Bochum

[5] Interessanterweise werden ähnliche Banden für die neuartigen Cluster  $\text{Cp}_6\text{Ti}_6\text{O}_6$ ,  $\text{Cp}_5\text{V}_5\text{O}_6$ ,  $\text{Cp}_4\text{Cr}_4\text{O}_4$  ( $\text{Cp}^-$  = Cyclopentadienid) gefunden: F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651. Auf die strukturelle Verwandtschaft dieser Cluster mit dem Kation von 1 sei hingewiesen.